

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083079

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 08-257756

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1996

(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN

YAGIHASHI FUJIO

IWASAKI TOMOYUKI

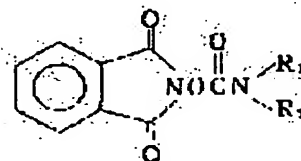
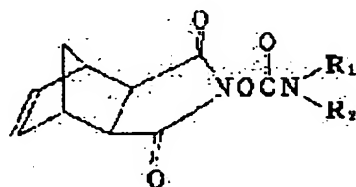
KIYOMORI AYUMI

## (54) CHEMICAL AMPLIFICATION POSITIVE TYPE RESIST MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To diminish the ruggedness of the side wall of a pattern due to stationary waves as well as to improve the rectangularity of the pattern formed in a resist film by making the concn. of an acid generated under light in the resist film as uniform as possible in the thickness direction.

SOLUTION: In order to correct the concn. distribution of an acid generated when a resist absorbs light in the thickness direction, a photo-base generating agent that generates a base under light is added to a chemical amplification positive type resist material. A compd. represented by formula I, II, etc., is used as the photo-base generating agent. In the formulae I, II, each of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is H, 1-20C straight chain or branched alkyl or 3-20C cycloalkyl. The photo-base generating agent neutralizes an acid generated under light in excess, reduced the concn. gradient of the acid in the thickness direction and improves the rectangularity of a pattern. It also suppresses the periodic increase and decrease in the concn. of the acid and diminishes the ruggedness of the side wall of the pattern due to stationary waves.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-83079

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	6 0 1	7055-2H	G 0 3 F 7/039	6 0 1
7/004	5 0 3		7/004	5 0 3 A
				5 0 3 B
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平8-257756

(22)出願日 平成8年(1996)9月6日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72)発明者 八木橋 不二夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学増幅ポジ型レジスト材料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 光発生した酸のレジスト膜内での濃度を、膜厚方向でできるだけ均一とし、その結果、レジスト膜に形成されるパターンの矩形性を向上させる共に、定在波によるパターンの側壁の凹凸を縮小させることができる、化学増幅ポジ型レジストを提供する。

【解決手段】 (A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)光酸発生剤、(D)光塩基発生剤、および場合により(E)溶解阻止剤を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料。

1

2

【特許請求の範囲】

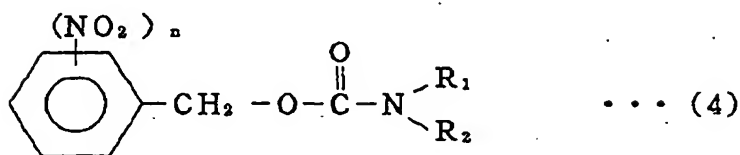
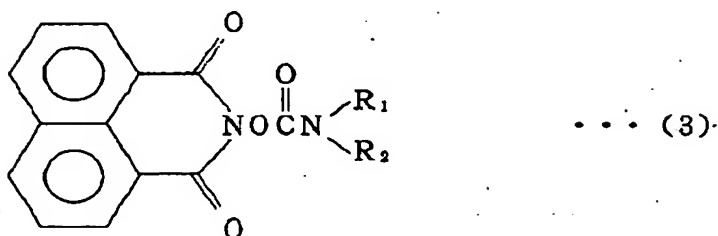
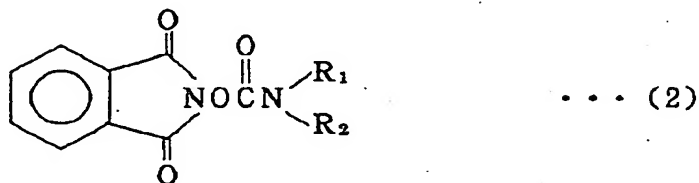
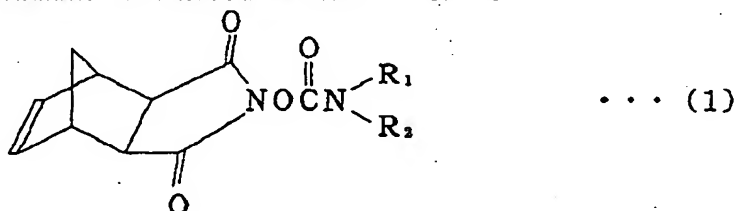
【請求項1】 (A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)光酸発生剤、および(D)光塩基発生剤を含有する、ことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項2】 (A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保\*

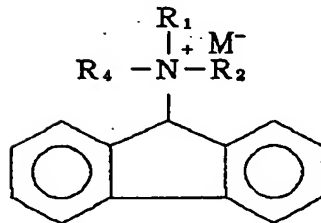
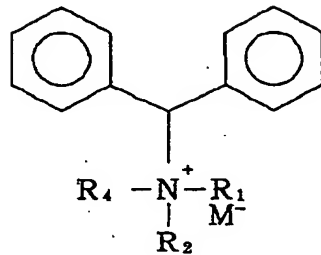
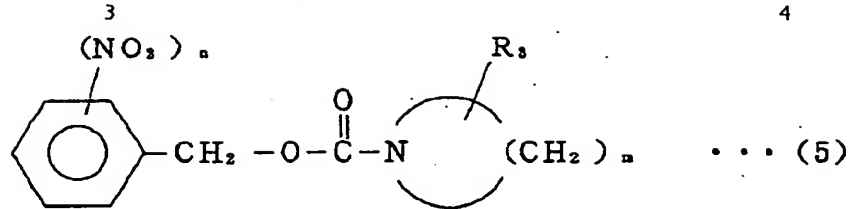
\* 護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)光酸発生剤、(D)光塩基発生剤、および(E)溶解阻止剤を含有する、ことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項3】 光塩基発生剤が、下記一般式(1)～(8)

【化1】



【化2】



(式中、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> および R<sub>4</sub> は、互いに無関係に、水素原子、炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または、炭素原子数3~20の環状のアルキル基であるか、あるいは、

R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub>、R<sub>1</sub> と R<sub>4</sub> および R<sub>2</sub> と R<sub>4</sub> は、それぞれ互いに結合して環状体を形成することもあり、

R<sub>3</sub> は、炭素原子数1~4の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、

R<sub>5</sub> は、水素原子、炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素原子数3~20の環状のアルキル基、または、炭素原子数6~20のアリール基であり、

Mは、ヨードニウムまたはスルホニウムを示し、mは、2から10の整数を示し、そしてnは、1から3の整数を示す。)で表される1種または2種以上の化合物である、ことを特徴とする請求項1または2に記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】 含有されている光塩基発生剤(p)と光酸発生剤(q)のモル比(p/q)が0.01~1.0の範囲にある、ことを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適した新規な化学増幅ポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーによれば、線幅が0.2~0.3μmといった微細なパターンの加工も可能である。近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されているが、これが量産技術として用いられるためには、高解像で高感度なレジスト材料が要望されている。このような観点か

ら、近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料である。

【0003】しかしながら、化学増幅型レジストには、ナフトキノンジアジドを感光剤とするi線レジストやg線レジストのようにフォトリソ性を示すものが少なく、いわゆる内部CEL(Contrast Enhancement Lithography)効果がなく、光学的なコントラスト増強効果が期待できない。このことは、段差部分の基板からのハレーションによる線幅変動やレジスト膜厚変動にともなう定在波の振幅変動による線幅変動を防止するために、レジストと基板との間に反射防止膜(Anti-Reflecting Coating; ARC)を用いた場合(ボトムARCプロセス)、化学増幅型レジスト自体の光吸収のため、解像度とパターンの矩形性が低下することをもたらす。このような解像度とパターンの矩形性の低下を防止するためには、ボトムARCプロセス用の化学増幅型レジストの光透過率を高くする必要があるが、これには限界があり、解像度およびパターンの矩形性の向上は難しい。

【0004】このため反射防止膜を用いる代わりに、化学増幅型レジスト自体に吸収を持たせてハレーションや定在波を低減させ、線幅変動を防止することが考えられる。このようなレジスト自体に吸収を持たせたいわゆるダイ入りレジストは、i線レジストやg線レジストの時代から知られており、化学増幅型レジストをダイ入りレジストとする方法は、KrFエキシマリソグラフィーにおいても簡便かつ安価なプロセスとして期待される。しかし、レジストの光吸収が大きくなるため、解像度とパターンの矩形性の低下につながる。また、露光波長の短波長化に伴って基板からの反射が大きくなるため、レジストの光吸収だけでハレーションや定在波を低減させることが難しくなっている。

【0005】また、定在波の発生は、段差上でレジストの膜厚が変動した時に、パターンの線幅の変動だけでなく、側壁に凹凸の発生をもたらす。このパターンの側壁の凹凸は、線幅がクォーターミクロン以下のパターンにおいて特に重要な問題になってくる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、化学増幅ポジ型レジストは、光照射によって酸が発生し、PEB(Post Exposure Bake)時に、発生した酸がポリマーの酸不安定基と反応し、酸不安定基の脱離によってポリマーがアルカリ可溶になるという機構を有するので、触媒となる酸の濃度分布とパターンプロファイルとは良く相

関する。すなわち、化学増幅型レジストを用いて基板上に皮膜(レジスト膜)を形成すると、皮膜内で基板付近に比べて表面付近の方で多くの酸が発生し、光発生した酸が膜厚方向で濃度分布をもち、その結果パターンの矩形性の低下につながる。また、定在波により発生する側壁の凹凸は、光発生した酸の濃度が膜厚方向で周期的に増減していることが原因であると考えられる。

【0007】従って、本発明は、光発生した酸のレジスト膜内での濃度を、膜厚方向でできるだけ均一とし、その結果、レジスト膜に形成されるパターンの矩形性を向上させる共に、定在波によるパターンの側壁の凹凸を縮小させることができる、化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この目的を解決すべく種々研究を重ねた結果、レジストの光吸収によって発生する酸の膜厚方向の濃度分布を補正するために、化学増幅ポジ型レジスト材料に、光によって塩基を発生する成分(光塩基発生剤)をさらに添加することが効果的であることを見いだした。光塩基発生剤は、光によって過剰に発生した酸を中和させる働きを持ち、膜厚方向の酸の濃度の傾きを小さくしてパターンの矩形性を向上させるだけでなく、酸の濃度の周期的な増減を小さくして定在波による側壁の凹凸も縮小させる。

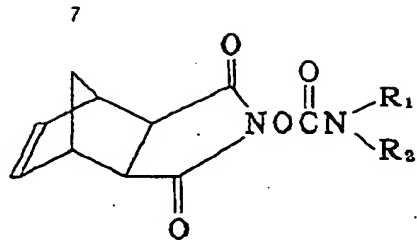
【0009】従って、本発明は、(A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)光酸発生剤、および(D)光塩基発生剤を含有する、ことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料、および(A)有機溶剤、(B)酸不安定基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、(C)光酸発生剤、(D)光塩基発生剤、および(E)溶解阻止剤を含有する、ことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を要旨とするものである。

【0010】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、光塩基発生剤を使用することを特徴とする。この(D)成分の光塩基発生剤としては、下記一般式

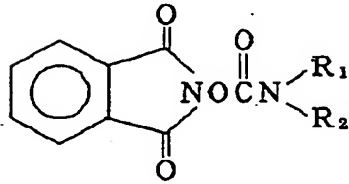
(1)~(8)で表される化合物が挙げられ、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料において、これらから選ばれる1種または2種以上の化合物を使用することができる。

【0011】

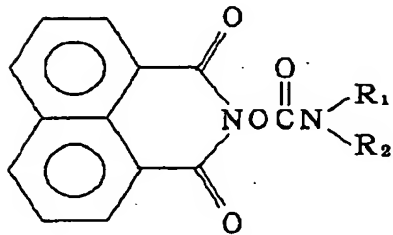
【化3】



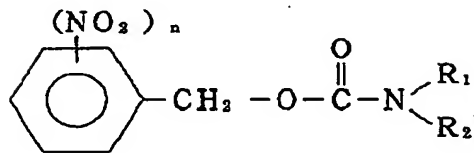
... (1)



... (2)



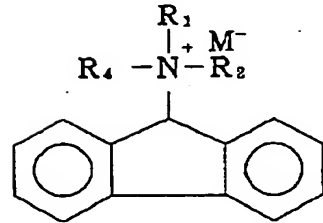
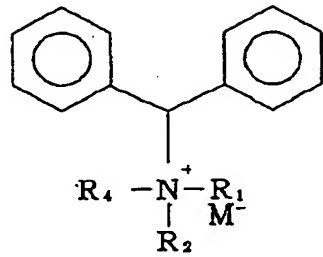
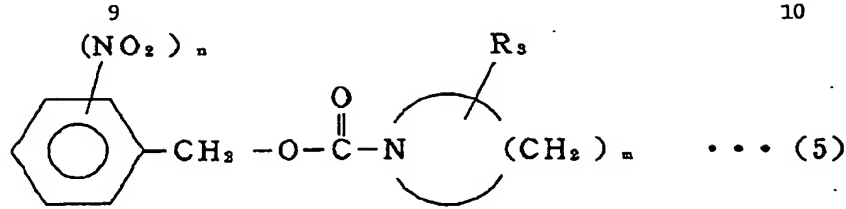
... (3)



... (4)

[0012]

[化4]



【0013】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_4$  は、互いに無関係に、水素原子、炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または、炭素原子数3~20の環状のアルキル基であるか、あるいは、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_4$  および  $\text{R}_2$  と  $\text{R}_4$  は、それぞれ互いに結合して環状体を形成することもあり、 $\text{R}_3$  は、炭素原子数1~4の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、 $\text{R}_5$  は、水素原子、炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数3~20の環状のアルキル基、または、炭素原子数6~20のアリール基であり、 $\text{M}$  は、ヨードニウムまたはスルホニウムを示し、 $m$  は、2~10の整数を示し、そして  $n$  は、1から3の整数を示す。)

【0014】ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$  および  $\text{R}_5$  の定義中、炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ so-プロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ ert-ブチル、 $n$ -ドデシル等が挙げられる。炭素原子数3~20の環状の

アルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデシル等が挙げられる。炭素原子数6~20のアリール基としては、フェニル、ナフチル、ビレニル等が挙げられる。また、形成される環状体としては、ビペリジノ基、ピロリジノ基、プロピレンイミノ基、アセチジノ基等が挙げられる。 $\text{R}_3$  の炭素原子数1~4の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ so-プロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ ert-ブチル等が挙げられる。

【0015】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料中に含有される光塩基発生剤( $p$ )と光酸発生剤( $q$ )のモル比( $p/q$ )は0.01~1.0の範囲にあることが好ましく、特に0.1~0.5の範囲にあることが好ましい。これは、モル比( $p/q$ )が0.01より小さいと、パターン矩形性向上と側壁の凹凸の縮小の効果が小さく、1.0より大きいと、レジストの感度が低下する恐れがあるからである。



【0016】また(A)成分の有機溶剤としては、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のエステル類などが挙げられる。本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料において、これらから選ばれる1種類を単独でまたは2種類以上を混合して使用することができる。

【0017】また、ベース樹脂である(B)成分の、酸不安定基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂としては、ポリヒドロキシステレンの誘導体が挙げられる。ポリヒドロキシステレンの誘導体としては、ポリヒドロキシステレン中のフェノール性水酸基の水素原子を部分的に酸不安定基で置換したものが好適であるが、ヒドロキシステレンの共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子を部分的に酸不安定基で置換したものも用いることができる。酸不安定基は、一分子内に2種以上あってもよい。

【0018】酸不安定基としては、下記一般式(9)または(10)：

〔化5〕



(式中、 $R_{10}$ 、 $R_7$ 、および $R_8$ は、互いに無関係に、炭素原子数1~10のアルキレン基を示し、 $R_8$ は、炭素原子数1~10のアルキル基を示す。)で表される直鎖状、分岐状または環状アセタール基の他、tert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。前記直鎖状または分岐状アセタールとしては、具体的には、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-

メチル-エチル基などが挙げられる。また、環状アセタール基としては、具体的には、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などを挙げることができる。

【0019】また、ヒドロキシステレンの共重合体としては、ヒドロキシステレンとスチレンとの共重合体、ヒドロキシステレンとアクリル酸-tert-ブチルとの共重合体、ヒドロキシステレンとメタクリル酸-tert-ブチルとの共重合体、ヒドロキシステレンと無水マレイン酸との共重合体、ヒドロキシステレンとマレイン酸-tert-ブチルとの共重合体が挙げられる。

【0020】ポリヒドロキシステレンの誘導体の重量平均分子量は、5,000~100,000とすることが好ましい。5,000に満たないとレジストの成膜性、解像性が劣る場合があり、100,000を越えると解像性が劣る場合があるからである。本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料において、(B)成分の樹脂としては、1種を単独で使用することも、2種以上を併用することもできる。例えば、異なる酸不安定基を持つ2種以上の樹脂を併用してもよい。

【0021】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A)成分の有機溶剤を一般に150~700重量部、好ましくは250~500重量部、そして(B)成分の樹脂を一般に70~90重量部、好ましくは75~85重量部含有する。

【0022】(C)成分の光酸発生剤としては例えばオニウム塩、オキシムスルホン酸誘導体、ヒドロキシイミドスルホン酸エステル誘導体、ニトロベンジルスルホン酸誘導体、ピロガロールスルホン酸エステル誘導体、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体、2,4-ビストリクロロメチル-6-アリール-1,3,5-トリアジン誘導体、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビスアリールまたはビスアルキルスルホニルジアゾメタン誘導体などを挙げることができる。光酸発生剤として、好ましくは、下記一般式(11)：

〔化6〕



(式中、 $R_9$ は、同種または異種の置換または非置換のアリール基、例えば、フェニル基、tert-ブトキシフェニル基、tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル基、tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニル基、テトラヒドロフラニルオキシフェニル基、1-エトキシエトキシフェニル基、1-プロポキシエトキシフェニル基、1-tert-ブトキシエトキシフェニル基などであり、Mはヨードニウムまたはスルホニウムであり、Yは置換もしくは非置換のアルキルもしくはアリールスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、炭素原子数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルホネート、または、炭素原子数3~20の環状のアル

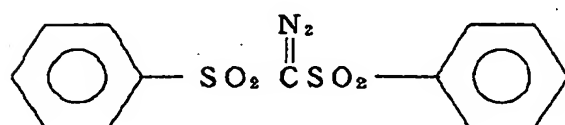
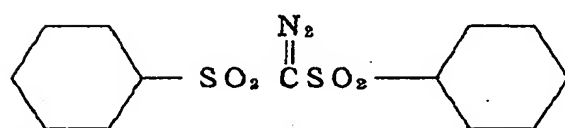
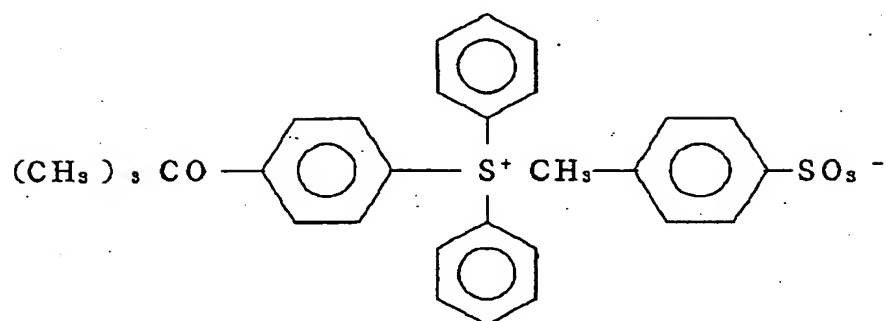
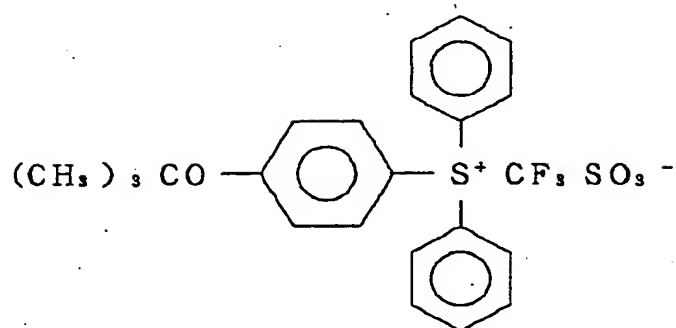
キルスルホネートであり、aは2または3を示す。)で表されるオニウム塩; 2-ニトロベンジルトシレート、2, 6-ジニトロベンジルトシレートなどのニトロベンジルスルホン酸誘導体; 1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(n-ブタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(+)-10-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンなどのピロガロールスルホン酸エステル誘導体; 3, 4, 5-トリス(5-ジアゾナフトキノンスルホニルオキシ)ベンゾフェノン、3, 4, 5-トリス(4-ジアゾナフトキノンスルホニルオキシ)ベンゾフェノンなどのジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体;  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビスフェニルスルホニルジアゾメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(p-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(p-ter

t-ブトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタンなどの $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビスアリールまたはビスアルキルスルホニルジアゾメタン誘導体を使用される。

【0023】さらに(C)成分の光酸発生剤として、N-トリフルオロメタンスルホニルフタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシスクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-カンファースルホニルオキシナフタリミドなどのN-スルホニルオキシイミド誘導体などを挙げることもできる。

【0024】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料において、光酸発生剤として具体的には下記化合物が好ましく用いられる。

【化7】

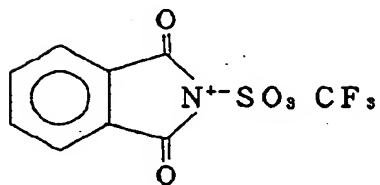
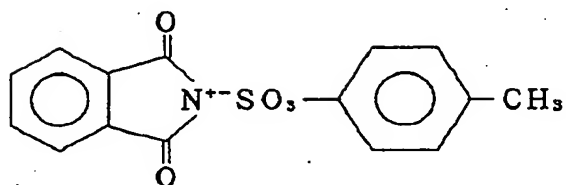
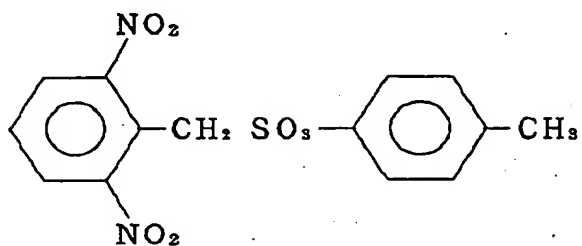
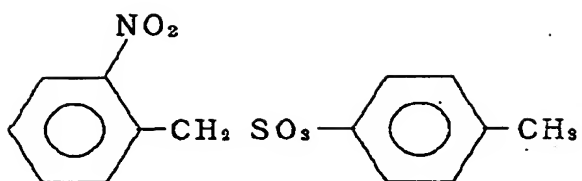


[0025]

[化8]

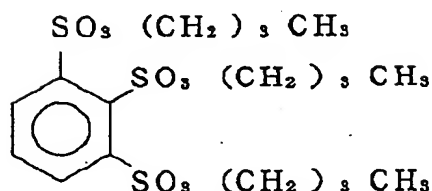
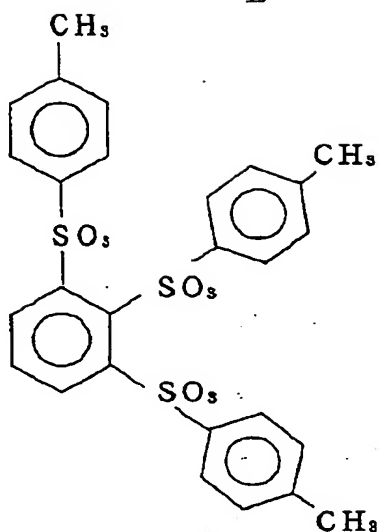
17

18



[0026]  
[化9]

19



【0027】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料において、(C)成分の光酸発生剤としては、1種を単独で使用することも、2種以上を併用することもできる。また、(C)成分の光酸発生剤の使用量は、(B)成分の樹脂100重量部に対して一般に0.2~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。0.2重量部より少ないと、露光時の酸発生量が少なくレジストの感度および解像性が劣る場合があり、20重量部を越えるとレジストの透過率が低下し解像性が劣る場合があるからである。

【0028】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料には、さらに、1種または2種以上の(E)成分の溶解阻止剤を添加することができる。溶解阻止剤としては、分子内に一つ以上の酸不安定基を有する低分子量の化合物やポリマーを好ましく挙げることができる。本発明において、公知の溶解阻止剤を使用でき、具体的には、ビスフェノールA誘導体、フェノールフタレイン誘導体(炭酸、エステル誘導体など)などが例示されるが、特にビスフェノールAの水酸基の水素原子を、tert-ブトキシ基やtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換した化合物が好ましく使用される。溶解阻止剤の添加量は、(B)成分の樹脂100重量部に対して一般に5~50重量部、好ましくは10~30重量部である。

【0029】さらに、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料に、1種または2種以上の塩基性化合物を添加する

20

こともできる。露光後のパターンの安定性を向上させるためである(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等参照)。

【0030】塩基性化合物としては、窒素含有化合物がよく知られており、沸点150℃以上のアミン化合物もしくはアミド化合物が挙げられる。具体的には、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、  
10 o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-ルチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、α-ピコリン、β-ピコリン、γ-ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4,6-トリクロロメチル-s-トリアジンなどの  
20 トリアジン化合物が挙げられる。これらの中では、特に、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸または1,2-フェニレンジアミンが好ましく用いられる。

【0031】また、必要に応じて、成膜性を向上させるために、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料に1種または2種以上の界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサライド、パーフルオロアルキルEO付加物等が挙げられる。また、吸光性材料を添加することもできる。吸光性材料としては、ジアリールスルホオキシド、ジアリールスルホン、9,10-ジメチルアントラセン、9-フルオレノン等が挙げられる。さらに、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料には、通常使用されるその他の任意成分を添加することができる。

【0032】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、常法によって、例えば、有機溶剤に、(B)成分の樹脂、(C)成分の光酸発生剤および(D)成分の光塩基発生剤、ならびに場合により(E)成分の溶解阻止剤、塩基性化合物、界面活性剤、吸光性材料などの任意成分を溶解させ、次いで、得れた溶液を孔径が0.1~0.5μm程度のフィルターによって濾過して不溶分を除去することによって調製される。

【0033】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料を使用してパターン形成を行うためには、公知のリソグラフィ技術を採用することができる。例えばシリコンウェ

21

一ハ上ヘスピンコーティング法により本発明のレジスト材料を塗布し、80～150℃で30～200秒間ベーク（プリベーク）して厚さが0.5～2.0μmのレジスト膜を形成する。その後レジスト膜に遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線を照射して、70～140℃で30～200秒間ベーク（PEB）し、次いでアルカリ水溶液で現像する。なお、本発明の材料は、特に高エネルギー線の中でも波長が254～193nmの遠紫外線光あるいは電子線またはX線による微細パターン形成に最適である。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を実施例を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

22

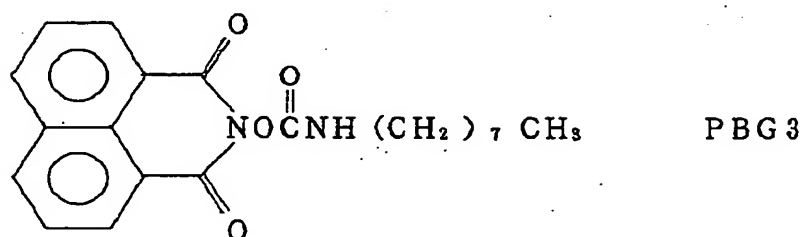
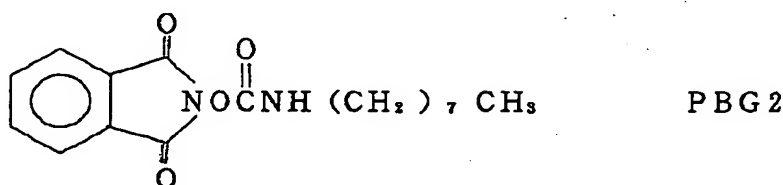
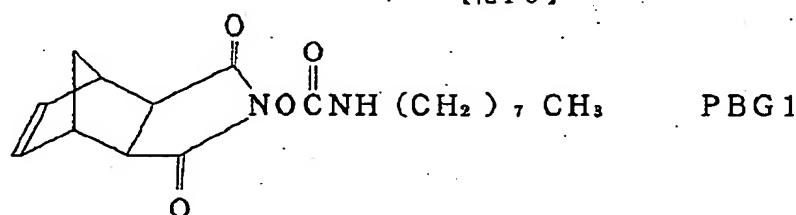
\*【0035】

【実施例】以下、実施例と比較例を示す。

【実施例1～9、比較例1～8】表1および表2に示すように、光塩基発生剤（PBG1～7）と、ポリヒドロキシスチレン中のフェノール性水酸基の水素原子を部分的に酸不安定基で置換したもの（Polymer1または2）と、光酸発生剤（PAG1）と、溶解阻止剤（DRI1または2）を、乳酸エチルと酢酸ブチルの混合溶媒（混合重量比は乳酸エチル85に対し、酢酸ブチル15）に溶解し、レジスト組成物を調合し、さらに各組成物を孔径が0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液を調製した。

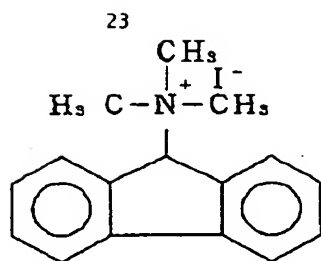
【0036】

【化10】

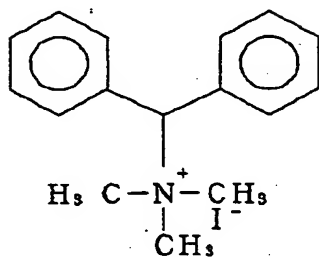


【0037】

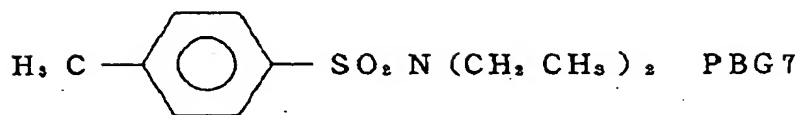
【化11】



PBG5

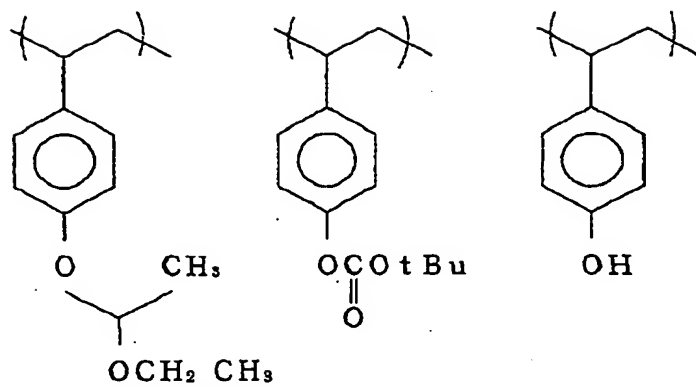


PBG6



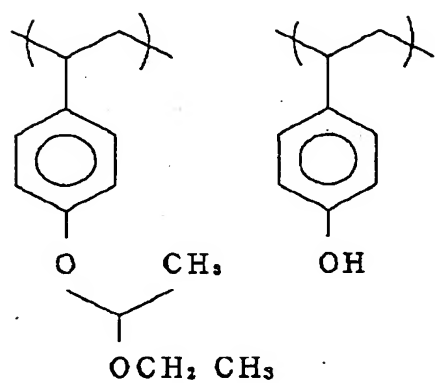
PBG7

25



Polymer 1

EOE : t-Boc : OH = 0.27 : 0.08 : 0.65

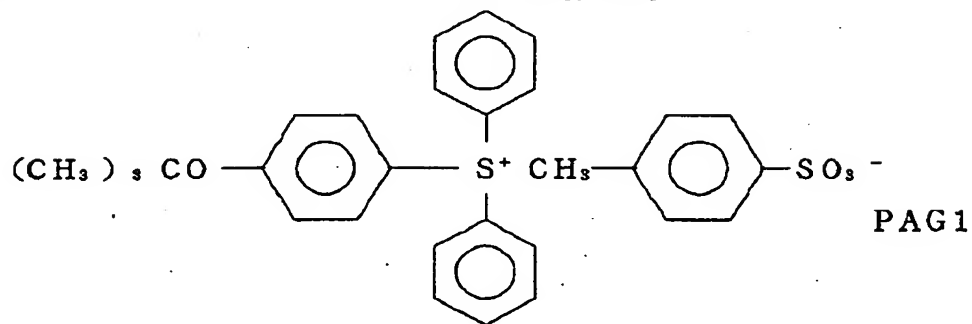


Polymer 2

EOE : OH = 0.38 : 0.62

[0039]

\* \* [化13]



PAG1

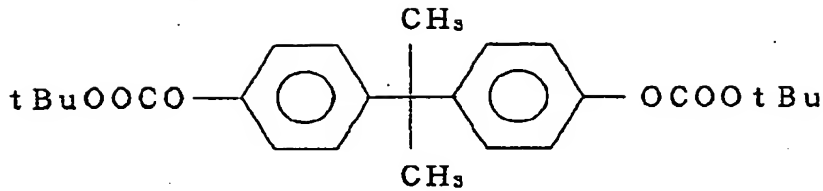
[0040]

[化14]

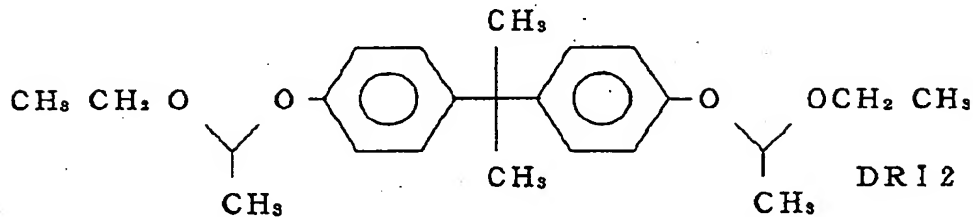


27

28



DRI 1



DRI 2

これらのレジスト液について、シリコンウェーハ上および反射防止膜上における解像度または定在波によるパターンの側壁の凹凸を評価するために、シリコンウェーハをホットプレートを用いて150℃で90秒間ベークし、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)のペーパーブライムを行った後、上記レジスト液をディスペンスし、スピンコートした後、100℃で90秒間ベークして、シリコンウェーハ上に厚みが0.8μmのレジスト膜を形成した。

【0041】他方、シリコンウェーハ上にブリューサイエンス社製のCD-9(商品名)をスピンコートし、100℃で90秒、200℃で120秒、100℃で90秒の順でベークして、シリコンウェーハ上に反射防止膜を作成した。そして、この上に、HMDS処理無しで上記レジスト液をディスペンスし、スピンコートした後、100℃で90秒間ベークして、シリコンウェーハ上に厚みが0.8μmのレジスト膜を形成した。

【0042】各レジスト膜を、エキシマレーザーステッパ(ニコン社製、NSR-2005EX8A、NA:0.5、σ:0.7)を用いて露光し、露光後直ちに1

10℃で90秒間ベークを施し、次いで、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、ポジ型のパターンを得た。

【0043】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表1および2に合わせて示す。

評価方法:

1) 反射防止膜上

0.35μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量(E<sub>op</sub>)として、この露光量において膜減りなく分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とし、線幅が0.30μmのパターンの形状を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

2) シリコンウェーハ上

0.30μmのホールパターンの断面について、定在波によるパターンの側壁の凹凸の形状を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

【0044】

【表1】

実施例	基板	レジスト組成物内組成比 (単位:重量部)							解像度 ( $\mu\text{m}$ )	備考
		(B) 成分の樹脂			塩基発生剤	酸発生剤	格解阻止剤	溶媒		
		構造	MW	MW/Mn						
1	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG1 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	0.20	0.20 $\mu\text{m}$ まで露減り無し
2	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG2 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	0.20	0.20 $\mu\text{m}$ まで露減り無し
3	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG3 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	0.20	0.20 $\mu\text{m}$ まで露減り無し
4	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG4 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	0.20	0.20 $\mu\text{m}$ まで露減り無し
5	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG5 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	0.22	0.22 $\mu\text{m}$ まで露減り無し
6	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG6 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	0.22	0.22 $\mu\text{m}$ まで露減り無し
7	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG7 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	0.22	0.22 $\mu\text{m}$ まで露減り無し
8	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG1 (0.5)	PAG1 (2)	DR11 (10)	EL/BA (255/45)	0.22	0.22 $\mu\text{m}$ まで露減り無し
9	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	PBG1 (0.5)	PAG1 (2)	DR12 (10)	EL/BA (255/45)	0.22	0.22 $\mu\text{m}$ まで露減り無し

実施例	基板	レジスト組成物内組成比 (単位:重量部)							定在波による凹凸	備考
		(B) 成分の樹脂			塩基発生剤	酸発生剤	格解阻止剤	溶媒		
		構造	MW	Mw/Mn						
1 0	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	PBG5 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	小	
1 1	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	PBG6 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	小	
1 2	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	PBG7 (0.5)	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	小	
1 3	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	PBG7 (0.5)	PAG1 (2)	DR11 (10)	EL/BA (255/45)	小	
1 4	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	PBG7 (0.5)	PAG1 (2)	DR12 (10)	EL/BA (255/45)	小	

比較例	基板	(B) 成分の樹脂			塩基発生剤	酸発生剤	溶解阻止剤	溶媒	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	備考
		構造	Mw	Mw/Mn						
1	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	-	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	0.26	0.26 $\mu\text{m}$ より細かなパターンは全て成膜リ
2	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	-	PAG1 (2)	DR11 (10)	EL/BA (255/45)	0.26	0.26 $\mu\text{m}$ より細かなパターンは全て成膜リ
3	CD-9	Polymer1 (80)	10500	1.09	-	PAG1 (2)	DR12 (10)	EL/BA (255/45)	0.26	0.26 $\mu\text{m}$ より細かなパターンは全て成膜リ

比較例	基板	レジスト組成成分内組成比 (単位: 質量部)			塩基発生剤	酸発生剤	溶解阻止剤	溶媒	定在波による凹凸	備考
		構造	Mw	Mw/Mn						
4	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	-	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	大	
5	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	-	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	大	
6	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	-	PAG1 (2)	-	EL/BA (255/45)	大	
7	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	-	PAG1 (2)	DR11 (10)	EL/BA (255/45)	大	
8	Si	Polymer2 (80)	10500	1.09	-	PAG1 (2)	DR12 (10)	EL/BA (255/45)	大	

【0046】なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではない。上記実施例は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0047】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、パターンの矩形性が向上すると共に、定在波によるパターンの側壁の凹凸が縮小する。従って、本発明の化学増幅ボジ型レジスト材料は、遠紫外線リソグラフィーなどの微細加工技術に好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 智之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 清森 歩

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内